

Original document

4

FORMATION OF SILICON OXIDE FILM AND ITS SYSTEM

Publication number: JP63170927

Publication date: 1988-07-14

Inventor: SHIMADA HARUO; MURATA TOMOYOSHI

Applicant: NIPPON STEEL CORP

Classification:

- international: **H01L21/316; H01L21/02;** (IPC1-7): H01L21/316

- European:

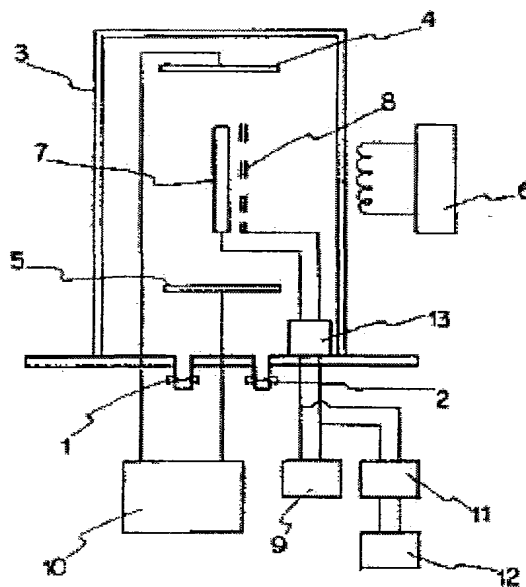
Application number: JP19870001762 19870109

Priority number(s): JP19870001762 19870109

[View INPADOC patent family](#)[View list of citing documents](#)[Report a data error here](#)

Abstract of JP63170927

PURPOSE:To form a silicon oxide film which is uniform and whose insulation characteristic is excellent by a method wherein, after a silicon specimen has been cleaned by a glow discharge, a positive direct-current voltage is applied to a silicon-specimen pole and a negative direct-current voltage is applied to its opposite pole in an ionization gas containing oxygen inside an identical chamber. **CONSTITUTION:**Glow discharge electrodes 4, 5 and at least more than one pair of silicon-specimen pole 7 and its opposite pole 8, which are independent of the glow discharge electrodes 4, 5, are installed inside an identical airtight chamber; a glow discharge is generated at the discharge electrodes 4, 5; the surface of the specimen pole 7 is cleaned; at the same time, a potential whose positive side is set at the specimen pole 7 is applied to the specimen pole 7 and its opposite pole, which are installed between the discharge electrodes, in an ionization gas containing oxygen; a silicon oxide film is formed while a specimen is kept at room temperature or is heated to a desired temperature by using a heater 6. By this method, it is possible to form a silicon oxide thin film which is uniform and defect-free.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

4

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-170927

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月14日

H 01 L 21/316

6708-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シリコン酸化皮膜の形成方法およびその装置

⑯ 特 願 昭62-1762

⑰ 出 願 昭62(1987)1月9日

⑱ 発 明 者 島 田 春 男 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内
⑲ 発 明 者 村 田 朋 美 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内
⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
㉑ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン酸化皮膜の形成方法およびその装置

2. 特許請求の範囲

1 密閉容器内に、グロー放電極とグロー放電極とは独立した少なくとも一対のシリコン試料極と、対極を設置し、グロー放電によるシリコン試料の洗浄を実施した後、ひきつづき同一容器内で酸素を含む電離ガス中で、シリコン試料極にプラス、対極にマイナスの直流電圧を印加することにより、シリコン試料の表面に酸化皮膜を形成することを特徴とするシリコン酸化皮膜形成方法。

2 グロー放電用電源が1,000 サイクル以下の周波数を有する交流である特許請求の範囲第1項記載のシリコン酸化皮膜形成方法。

3 シリコン試料を最高1200℃の所望の温度に加熱し、酸化皮膜の製造を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項或いは第2項記載のシリコン酸化皮膜形成方法。

4 シリコン酸化皮膜の厚さが 500 Å 以下である

特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載のシリコン酸化皮膜形成方法。

5 ガス導入設備、ガス排気設備、内部圧力の調整可能な設備、1対の放電極、少なくとも一対の試料極及び対極を備えた密閉容器、放電極につながる1,000 サイクル以下の周波数を有した交流電源、試料極と対極につながる直流電源、ならびに試料極と対極間に流れる電流の検出機構を有することを特徴とする酸化皮膜形成装置。

6 試料極を最高1200℃まで加熱する機構を有することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の酸化皮膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はプラズマ酸化法により、均一で、絶縁性に優れたシリコン酸化皮膜を形成する方法およびその酸化皮膜形成装置に関するものである。

従来技術

シリコンを酸化し得られるシリコン酸化皮膜は、広い酸化条件においても化学量論的組成から

のずれが小さく、構造的に安定しており、かつ半導体デバイスに必須な特性である絶縁性にも優れている。これらのことから、このシリコン酸化皮膜は、現在半導体デバイスの製造に際して広く用いられている。

シリコン酸化皮膜の製造方法は種々検討されてきたが、代表的な方法としては、酸素雰囲気中で、シリコンを 900~1000℃に加熱し、シリコン酸化皮膜を得る熱酸化法（例えば、シリコン集積素子技術の基礎、R.M.バーガー、R.P.ドノファン（地人書館））や、数Torrの酸素プラズマ雰囲気中でシリコンを酸化するプラズマ酸化法（例えば、半導体プラズマ・プロセス技術、P.855、菅野卓雄他（産業図書））がある。なお、従来の製造方法により得られる皮膜厚さは、いづれの製造方法においてもおよそ1000~数千Åであった。

プラズマ酸化法は、表面汚染が少なく、他の真空表面改質プロセスとの併用が容易である等の長所があることから、シリコン酸化皮膜の製造方法のひとつとして検討された。一方、熱酸化法は、

プラズマ酸化法に比べ製造法が単純で、しかも得られる皮膜は、半導体デバイスとして必要とされる特性を満足する。このため、プラズマ酸化法は、長所をもちつつも、シリコン酸化皮膜製造法として、普及するには到らなかった。

しかし、近年素子数が10万以上を有するVLSI（超大規模集積回路）など、シリコン半導体デバイスの高度集積化が進むなかで、熱酸化法で得られる皮膜厚さの不均一性等の要因から長期間使用時の絶縁特性が必ずしも充分でなくなってきた。このため、熱酸化法以外のシリコン酸化法の検討が行われており、そのひとつとして、プラズマ酸化法が用いられている。

半導体の集積化は、シリコン酸化皮膜の薄膜化（～数百Å）およびその薄膜厚さの均一性、皮膜の無欠陥化を必要としている。このためプラズマ酸化法を適用するにあたっては、シリコンウェハ表面の汚染除去方法や、プラズマイオンによる皮膜中の損傷防止など薄膜化に伴う製造技術上の課題が残されている。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、シリコン酸化皮膜形成に際して、薄膜の性質に大きな影響を与えるシリコンの表面汚染を効果的に除去し、かつ皮膜製造中のプラズマイオン等による皮膜損傷を防止し、絶縁性に優れたシリコン酸化皮膜の形成方法およびその装置を提供しようとするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、密閉容器内にグロー放電極およびグロー放電極から独立した少なくとも一対以上のシリコン試料極と対極を備え、同一密閉容器内で、グロー放電洗浄にひきつづき、酸素を含む電離ガス中で、シリコン試料極にプラズマ電位を印加し、かつ試料極を所望の温度で、試料表面に絶縁性の優れた酸化皮膜を製造しようとする形成方法及びその装置に関するものである。

作用

本発明者等は表面汚染除去の方策として真空加熱とグロー放電の2種類を組み合わせた洗浄法を検討した。

真空加熱では表面の水分や揮発性物質の除去を目的とし、グロー放電では主に表面の炭素化合物の除去を目的とし、種々の条件で表面洗浄効果を検討した。その結果、たとえば真空加熱と1000サイクル以下の周波数を有する交流電圧を印加したグロー放電の組合せによる洗浄が皮膜厚さが均一で、絶縁性にすぐれたシリコン酸化皮膜を製造する上で有効であることを見出した。

なお、グロー放電洗浄に関するガス種には、特別の制約はないが、酸素や水素を用いることによって、シリコン表面の有機物や酸化物の除去が可能となる。また、試料がグロー放電の陽極領域となるように密閉容器内圧力およびグロー放電電圧を調節することにより、更に、又1000サイクル以下の交流電源を用いることにより、通常の13.56メガサイクルの高周波電源によるグロー放電洗浄法に比較して低エネルギーの電子およびイオンによる表面洗浄が可能となり、洗浄時の表面損傷を少なくすることができた。

高周波電源はガスのプラズマ化に有効なことが

知られているが、高周波域の周波数を有する電極が、プラズマ化作用とともに電磁誘導による試料温度を上昇させる作用を有している。このためプラズマ中の試料温度上昇を抑制するには、プラズマ発生電極から試料を十分に遠ざけるなどの特別な措置が必要となる。本発明者らは、放電極・対極間に試料を設置しても、試料温度上昇がほとんど認められない、1000サイクル以下の周波数を有する交流電極を選択した。

グロー放電洗浄時の密閉容器内ガスは、20Torr以下の圧力に設定した後、容器を密閉し、ガスの流入、流出を遮断する方法と、ガスの流入量と排気量のバランスで容器内の圧力を一定に保ち、容器内にガスを流し続ける方法がある。本発明では、これらいずれの方法でもよいが、洗浄に伴い発生するガス種による汚染を減少させるには、ガスを流し続ける方法が好ましい。

グロー放電洗浄終了後、密閉容器内ガスは、洗浄に際して容器を密閉した場合、洗浄ガス種として水素など、プラズマ酸化に使用する酸素ガスと

の圧力に設定した後、容器を密閉し、ガスの流入・流出を遮断するか、ガスの流入量と排気量のバランスで容器内の圧力を一定に保ち、容器内にガスを流し続ける方法がある。

本発明では、いずれの方法でもよいが、試料極を多数設置する場合のような酸素消費量の多い条件でのプラズマ酸化では、ガスを流し続ける方法が望ましい。

以下、密閉容器内にグロー放電極と、グロー放電極とは独立したシリコン試料極と対極を設置した装置を用い、真空加熱と酸素ガスをを用いたグロー放電の2種類を組合せた洗浄を行ない、ひきつづき同一密閉容器内で、試料極にプラス電位を印加し、酸素プラズマ雰囲気中で、シリコンを酸化し、シリコン酸化皮膜を製造した例をもとに本発明の酸化皮膜製造方法およびその装置について図面に基いて詳細に説明する。

第1図は、本発明の考え方を説明するための基本構成を示したもので、放電極でグロー放電を発生させ、試料極の表面を洗浄するとともに、放電

反応し爆発等の危険がある場合、及びサンプルが汚染される可能性のあるガスを使用した場合には、一旦密閉容器内から洗浄に使用したガスを排気する方がよい。

次に、本発明者らは、表面洗浄にひきつづき、同一容器内での表面酸化に際して、酸化中に、プラズマイオン等による皮膜損傷を抑制する方策を検討した。

従来のプラズマ酸化法は、プラズマ発生用放電極の一方の極に試料を設置する。この方法では、プラズマイオンにより、試料表面がスパッタされたり、試料の温度が上昇する。

これに対して、本発明では試料極を放電極から独立させるとともに、試料表面が放電極面と直交する角度となるように設置することにより、イオンによるスパッタや試料表面の温度上昇が抑制される。その結果、シリコン酸化皮膜製造中でのプラズマイオン等による皮膜表面の損傷を効果的に抑制できることを見出した。

プラズマ酸化中の密閉容器内ガスは20Torr以下

極間に設置した試料極と、対極に、試料極をプラスとした電位を印加し、前記試料を室温、あるいは加熱機構を用いて最高1200℃の所望の温度とした状態でシリコン酸化皮膜の製造を行うものである。

なお、第1図中の1および2は、密閉容器3内の雰囲気および圧力調節するためのガス導入口、ガス流出口であり、4、5は洗浄用グロー放電および酸化用プラズマを発生させる兼用の放電極、7、8は放電極間に適当な間隔を置き設置された試料極および対極、3はそれらを収納し密閉容器内部の雰囲気圧力を任意の状態に調節できる密閉容器、10は放電極に印加する交流電源、9は試料極と対極との間に印加する直流電圧電源、6は試料極を所望の温度に加熱する加熱機構を示す。

この加熱機構の加熱方式には、特別な制約はないが、加熱によってプラズマイオンへの影響が少ないことが望ましく、赤外加熱方式などが適している。

本発明者らは、本装置にプラズマ化に伴う試料

温度上昇を抑制することのできるプラズマ化方法の設置とあわせ、試料加熱機構を設置した。このことにより、本装置は、皮膜製造装置の機能として、熱酸化とプラズマ酸化および成膜と成膜した皮膜の緻密性改善等のための皮膜の熱処理との分離が可能となり、製造される皮膜の特性制御を容易にした。

また、本発明者らは、密閉容器材に石英、加熱方式には、赤外加熱を用い、試料温度を最高1200℃まで加熱可能とした。

この結果、本加熱機構によって、皮膜形成時の試料温度は、常温から1200℃までの所望の温度選択が可能となった。本発明者らは、本加熱機構を用いて、製造される皮膜の熱歪による皮膜損傷の考慮から、試料温度を常温から300℃の範囲で実施する皮膜形成や、試料温度600～1000℃の範囲で、熱酸化とプラズマ酸化の効果を重畳させた皮膜形成、さらには、皮膜組成の均一化を目的とした、常温で皮膜形成を実施した後、形成した皮膜を300～1000℃の範囲で真空加熱処理を施す形成

に導入し、所望の圧力に調節する。

容器内の圧力調整終了後、交流電源10を用い、放電極に1000サイクル以下の周波数をもつ交流電圧を印加し、グロー放電を発生させる。グロー放電を発生させた後、試料極がグロー放電の陽光柱領域で覆われるように容器内圧力およびグロー放電電圧を調整し、所望の時間保定後、グロー放電電圧の印加を停止する。

グロー放電洗浄時の圧力は、0.01～20Torrの範囲とし、グロー放電電圧は、グロー放電電圧であれば特別の制約はない。また、保定時間は、5分以上であれば充分な洗浄効果をもつ。なお、グロー放電洗浄中に試料極に直流電圧を0～±100Vの範囲で印加し、洗浄効果を制御することができる。

次に、陽極プラズマ酸化を目的として、交流電圧印加停止後、一旦密閉容器内のガスを排気した後、酸素ガスを密閉容器内に導入し、密閉容器内を所望の圧力に調節する。容器内の圧力調節後、試料極を所望の温度に保定し、放電極に1000サイ

方法も可能とした。

第2図は、前述の原理による本発明の酸化皮膜形成装置の一例を模式的に示したもので、これに基づいて本発明の皮膜形成手順の一例を説明する。まず、密閉容器3内の放電極4、5間に、試料極7および対極8を適当な間隔を保持し、設置機構13を用いて設置する。密閉容器内を20Torr以下の真空度とし、加熱機構6を用い、150～400℃の範囲の温度に試料を加熱し、所望の時間保定する。保定終了後、試料は、真空状態の密閉容器内で、試料温度が常温となるまで冷却する。

真空加熱洗浄時の密閉容器の真空度は、減圧であればよいが、 10^{-5} Torrよりも高真空が望ましい。また、真空加熱洗浄時の保定時間には、特別な制限はないが、5～60分の範囲が望ましい。なお、試料表面の水分や揮発性物質による汚染が無視できる場合、この真空加熱洗浄工程を省略してもよい。

次に、ガス導入口1、ガス流出口2を用い、グロー放電洗浄を目的として酸素ガスを密閉容器内

クル以下の周波数をもつ交流電圧を印加し、酸素プラズマを発生させる。同時に試料極および対極に直流電源9を用い、試料極をプラズマとした所望の直流電圧を印加し、所望の時間保定する。

プラズマ酸化用ガス種としては、純酸素以外にHe、N₂、Ar等のガス種と酸素の混合ガスでもよい。

陽極プラズマ酸化時の密閉容器内の圧力は、0.01～20Torrの範囲とし、試料温度は、常温から300℃までの範囲の所望の温度とし、放電電圧は、プラズマが発生すればよく、特別の制約はない。また、試料極へ印加する直流電圧は、+5～+100Vの範囲が望ましい。プラズマ酸化時間は、特別に制約はないが5～60分の範囲が望ましい。

所望の時間プラズマ酸化（保定）後、放電電圧印加を停止する。なお、プラズマ酸化中の試料表面に生成する皮膜状態の把握を目的として、電流検出機構11を用い、記録計12で観察記録する。

プラズマ酸化後の試料は、容器内で試料の温度が常温となるまで冷却した後、密閉容器内から取

り出し、試料を汚染させないように試料を保管する。

以上の手順により均一で、欠陥のない 500\AA 以下の薄膜のシリコン酸化皮膜を形成させることが可能となった。

実施例

第2図に示した酸化皮膜製造装置を用い、皮膜特性におよぼすグロー放電洗浄の影響、および皮膜厚さにおよぼす酸素圧力の効果についての実施例を以下に示す。なお、本実施例に用いたシリコンウェハの面方位はすべて $\langle 111 \rangle$ 面とした。

第3図は第2図に示した酸化皮膜製造装置を用い、酸素圧力 0.4Torr 、プラズマ化電力 5W （周波数：50サイクル）、試料電位プラス 60V 、試料極温度 300°C での皮膜製造中の皮膜の導電性の時間変化を示す。第3図の横軸は、時間（分）、縦軸は、皮膜を通過する電流（ μA ）を示す。

第3図中の曲線Aは放電洗浄を省略した場合、曲線Bは放電洗浄を実施した場合を示す。

用い皮膜製造を行った実施例を示すグラフである。

1・・・ガス導入口、2・・・ガス流出口、3・・・密閉容器、4、5・・・放電極、6・・・加熱機構、7・・・試料極、8・・・対極、9・・・直流電圧電源、10・・・交流電源、11・・・電流検出機構、12・・・記録計。

代理人弁理士 井上雅生

放電洗浄を実施した曲線Bは、曲線Aに比べ、電流値が急速に減少しており、曲線Bの皮膜は、曲線Aの皮膜にくらべ絶縁性に優れた皮膜が生成していることを示している。

第4図は、第2図に示した酸化皮膜製造装置を用い、プラズマ化電力 10W （周波数：50サイクル）、試料電位プラス 60V 、試料極温度 300°C 、酸化時間60分での皮膜厚さにおよぼす酸素圧力の影響を示す。第4図の横軸は、酸素圧力（ Torr ）、縦軸は皮膜厚さ（ \AA ）を示す。皮膜厚さは酸素圧力が約 0.3Torr でピークを示している。

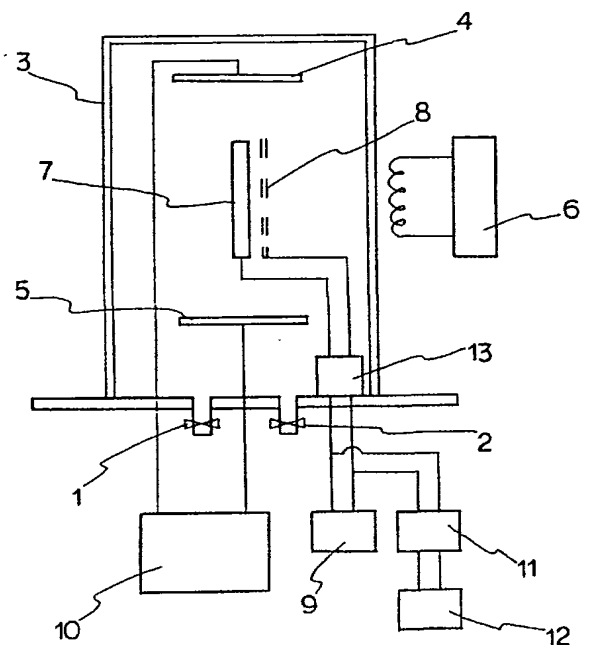
効果

本発明により、従来の熱酸化法に比べ低い温度域で絶縁特性に優れた酸化皮膜の製造が可能となり、今後、増々集積化が進む超集積回路などの半導体デバイス製造に有用である。

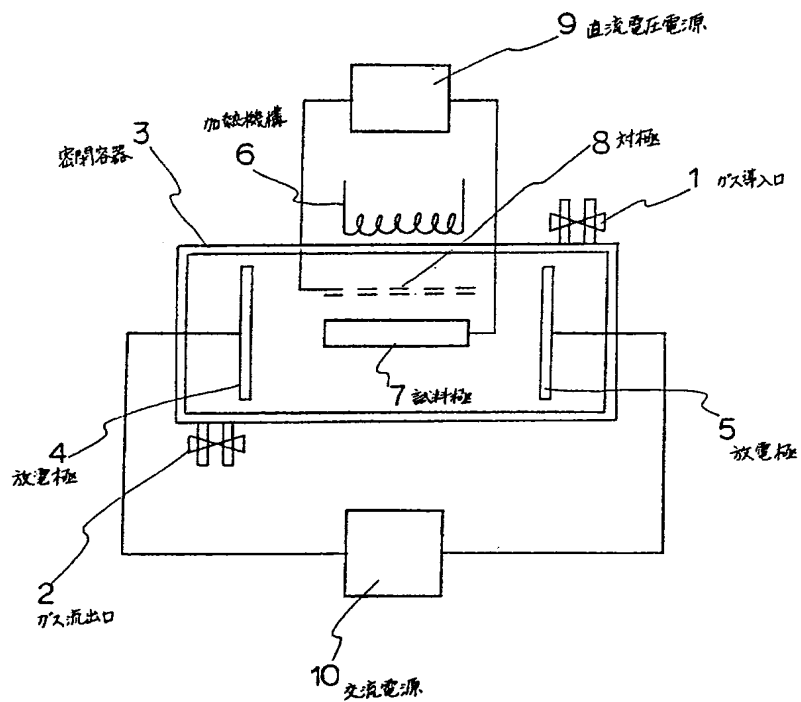
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法の基本構成を示す説明図、第2図は本発明の製造装置の一例を示す説明図、第3、4図は、第2図に示した製造装置を

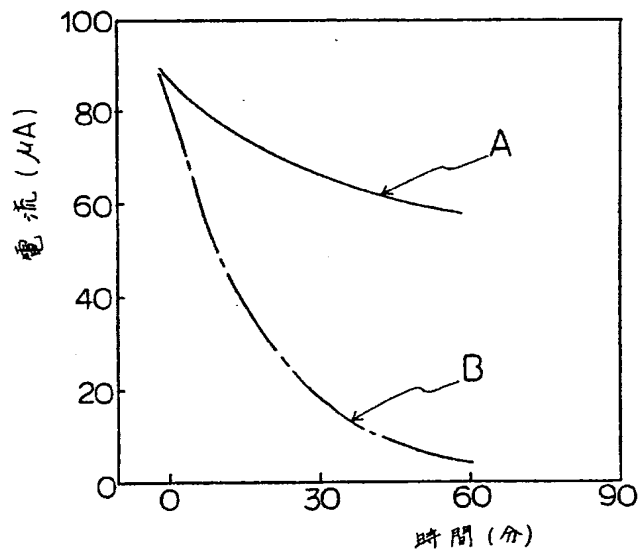
第2図



第 1 図



第 3 図



第 4 図

